

Expandierbare Styrolpolymergranulate mit bi- oder multimodaler Molekulargewichtsverteilung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft expandierbare Styrolpolymergranulate mit mindestens bi- oder multi-modale Molekulargewichtsverteilung, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung zur Herstellung von Partikelschaumformteilen.

10

Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren, wie expandierbarem Polystyrol (EPS) durch Suspensionspolymerisation ist seit langem bekannt. Diese Verfahren haben den Nachteil, dass große Mengen Abwasser anfallen und entsorgt werden müssen. Die Polymerisate müssen getrocknet werden um Innenwasser zu entfernen. Außerdem führt die Suspensionspolymerisation in der Regel zu breiten Perlgrößenverteilungen, die aufwändig in verschiedene Perlfraktionen gesiebt werden müssen.

15

Weiterhin können expandierte und expandierbare Styrolpolymerisate mittels Extrusionsverfahren hergestellt werden. Hierbei wird das Treibmittel z.B. über einen Extruder in die Polymerschmelze eingemischt, durch eine Düsenplatte gefördert und zu Partikeln oder Strängen granuliert (US 3,817,669, GB 1,062,307, EP-B 0 126 459, US 5,000,891).

20

Die EP-A 668 139 beschreibt ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von expandierbarem Polystyrolgranulat (EPS) wobei die treibmittelhaltige Schmelze mittels statischer Mischelemente in einer Dispergier-, Halte- und Abkühlstufe hergestellt und anschließend granuliert wird. Aufgrund der Abkühlung der Schmelze auf wenige Grad über der Erstarrungstemperatur ist die Abführung hoher Wärmemengen notwendig.

25

Um das Aufschäumen nach der Extrusion weitgehend zu verhindern, wurden verschiedene Verfahren für die Granulierung, wie Unterwassergranulierung (EP-A 305 862), Sprühnebel (WO 03/053651) oder Zerstäubung (US 6,093,750) vorgeschlagen.

30

Die WO 98/51735 beschreibt Graphitpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymeren mit verringriger Wärmeleitfähigkeit, die durch Suspensionspolymerisation oder durch Extrusion in einem Zweischnickextruder erhältlich sind. Aufgrund der hohen Scherkräfte in einem Zweischnickextruder beobachtet man in der Regel einen signifikanten Molekulargewichtsabbau des eingesetzten Polymeren und/oder teilweise Zersetzung von zugegebenen Additiven, wie Flammenschutzmittel.

35

Zur Erzielung optimaler Dämmeigenschaften und guter Oberflächen der Schaumstoffkörper ist die Zellzahl und Schaumstruktur, die sich beim Verschäumen der expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) einstellt, von entscheidender Bedeutung. Die durch

40

Extrusion hergestellten EPS-Granulaten lassen sich häufig nicht zu Schaumstoffen mit optimaler Schaumstruktur verschäumen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, expandierbare Styrolpolymergranulate mit

5 verbessertem Expansionsvermögen bereitzustellen. Die daraus durch Vorschäumen erhältlichen Schaumstoffpartikel sollten zudem eine verbesserte Verschweisbarkeit aufweisen und zu Partikelschaumformkörpern mit einer zwickelfreien Schaumstoffoberfläche führen.

10 Demgemäß wurden expandierbare Styrolpolymergranulate mit mindestens bi- oder multi-modaler Molekulargewichtsverteilung gefunden.

Die bi- oder multimodale Molekulargewichtsverteilung kann beispielsweise gezielt durch Mischen und Aufschmelzen von Styrolpolymeren unterschiedlicher mittlerer Mo-

15 lekulgewichte eingestellt werden. Bevorzugt werden Mischungen aus einem niedermolekularen Styrolpolymeren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 1.000 bis 20.000 g/mol, insbesondere im Bereich von 2.000 bis 10.000 g/mol und einem hochmolekularen Styrolpolymeren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 160.000 bis 400.000 g/mol, bevorzugt im Bereich von

20 220.000 bis 300.000 g/mol eingesetzt.

Das niedermolekulare Styrolpolymer wird in der Regel in Mengen im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Styrolpolymermischung, eingesetzt. Bis zu einem Anteil von 2 Gew.-% des niedermolekularen

25 Styrolpolymeren, bezogen auf die Styrolpolymermischung, beobachtet man keine nennenswerte Absenkung der Glasübergangstemperatur des expandierbaren Styrolpolymergranulates und damit der Wärmeformbeständigkeit des daraus hergestellten Schaumstoffformteiles.

30 Eine deutlich verbesserte Expandierbarkeit erreicht man bei Anteilen des niedermolekularen Styrolpolymeren im Bereich von 3 bis 8 Gew.-%.

Besonders bevorzugt werden Mischungen aus

35 i) 0,1 bis 30 Gew.-% eines Styrolcopolymers, z. B. ein Copolymer aus Styrol, Acrylsäure und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol, mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 1.000 bis 20.000 g/mol, insbesondere im Bereich von 2.000 bis 10.000 g/mol, und

ii) 99,9 bis 70 Gew.-% Standardpolystyrol (GPPS) oder Schlagzähpolystyrol (HIPS)

40 mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 160.000 bis 400.000 g/mol bevorzugt im Bereich von 220.000 bis 300.000 g/mol eingesetzt.

Bevorzugt werden als Styrolpolymere glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), anionisch polymerisiertes Polystyrol oder Schlagzähpolystyrol (A-IPS), Styrol-a-Methstyrol-copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN) Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methacrylat-Butadien-Styrol (MBS), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)- polymerisate oder Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) eingesetzt.

Die genannten Styrolpolymeren können zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder der Temperaturbeständigkeit gegebenenfalls unter Verwendung von Verträglichkeitsvermittlern mit thermoplastischen Polymeren, wie Polyamiden (PA), Polyolefinen, wie Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), Polyacrylaten, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyester, wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethersulfonen (PES), Polyetherketonen oder Polyethersulfiden (PES) oder Mischungen davon in der Regel in Anteilen von insgesamt bis maximal 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Polymerschmelze, abgemischt werden. Des Weiteren sind Mischungen in den genannten Mengenbereichen auch mit z. B. hydrophob modifizierten oder funktionalisierten Polymeren oder Oligomeren, Kautschuken, wie Polyacrylaten oder Polydielen, z. B. Styrol-Butadien-Blockcopolymeren oder biologisch abbaubaren aliphatischen oder aliphatisch/aromatischen Copolyestern möglich.

Als Verträglichkeitsvermittler eignen sich z.B. Maleinsäureanhydrid-modifizierte Styrolcopolymere, Epoxidgruppenhaltige Polymere oder Organosilane.

Der Styrolpolymerschmelze können auch Polymerrecyclate der genannten thermoplastischen Polymeren, insbesondere Styrolpolymere und expandierbare Styrolpolymerer (EPS) in Mengen zugemischt werden, die deren Eigenschaften nicht wesentlich verschlechtern, in der Regel in Mengen von maximal 50 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%.

Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze enthält in der Regel eine oder mehrere Treibmittel in homogener Verteilung in einem Anteil von insgesamt 2 bis 10 Gew.-% bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze. Als Treibmittel, eignen sich die üblicherweise in EPS eingesetzten physikalische Treibmittel, wie aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkohole, Ketone, Ether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt wird iso-Butan, n-Butan, iso-Pantan, n-Pantan eingesetzt.

Zur Verbesserung der Verschäumbarkeit können feinverteilte Innenwassertröpfchen in die Styrolpolymermatrix eingebracht werden. Dies kann beispielsweise durch die Zugabe von Wasser in die aufgeschmolzene Styrolpolymermatrix erfolgen. Die Zugabe des Wassers kann örtlich vor, mit oder nach der Treibmitteldosierung erfolgen. Eine

homogene Verteilung des Wassers kann mittels dynamischen oder statischen Mischern erreicht werden.

In der Regel sind 0 bis 2, bevorzugt 0,05 bis 1,5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das  
5 Styrolpolymer, ausreichend.

Expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit mindestens 90% des Innenwassers in Form von Innenwassertröpfchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15 µm bilden beim Verschäumen Schaumstoffe mit ausreichender Zellzahl und homogener

10 Schaumstruktur.

Die zugesetzte Treibmittel- und Wassermenge wird so gewählt, dass die expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) ein Expansionsvermögen  $\alpha$ , definiert als Schüttdichte vor dem Verschäumen/Schüttdichte nach dem Verschäumen höchstens 125 bevorzugt 25  
15 bis 100 aufweisen.

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate (EPS) weisen in der Regel eine Schüttdichte von höchstens 700 g/l bevorzugt im Bereich von 590 bis 660 g/l auf. Bei Verwendung von Füllstoffen können in Abhängigkeit von der Art und  
20 Menge des Füllstoffes Schüttdichten im Bereich von 590 bis 1200 g/l auftreten.

Des weiteren können der Styrolpolymerschmelze Additive, Keimbildner, Füllstoffe, Weichmacher, Flammenschutzmittel, lösliche und unlösliche anorganische und/oder organische Farbstoffe und Pigmente, z.B. IR-Absorber, wie Ruß, Graphit oder Aluminiumpulver gemeinsam oder räumlich getrennt, z.B. über Mischer oder Seitenextruder zugegeben werden. In der Regel werden die Farbstoffe und Pigmente in Mengen im Bereich von 0,01 bis 30, bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% zugesetzt. Zur homogenen und mikrodispersen Verteilung der Pigmente in dem Styrolpolymer kann es insbesondere bei polaren Pigmenten zweckmäßig sein ein Dispergierhilfsmittel, z.B  
25 Organosilane, epoxygruppenhaltige Polymere oder Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Styrolpolymere, einzusetzen. Bevorzugte Weichmacher sind Mineralöle, Phtalate, die  
30 in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, eingesetzt werden können.

35 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate wird das Treibmittel in die Polymerschmelze eingemischt. Das Verfahren umfasst die Stufen a) Schmelzerzeugung, b) Mischen c) Kühlen d) Fördern und e) Granulieren. Jede dieser Stufen kann durch die in der Kunststoffverarbeitung bekannten Apparate oder Apparatekombinationen ausgeführt werden. Zur Einmischung eignen sich statische oder dynamische Mischer, beispielsweise Extruder. Die Polymerschmelze kann direkt aus einem Polymerisationsreaktor entnommen werden oder direkt in dem Mischextruder oder  
40 einem separaten Aufschmelzextruder durch Aufschmelzen von Polymergranulaten

erzeugt werden. Die Kühlung der Schmelze kann in den Mischaggregaten oder in separaten Kühlnern erfolgen. Für die Granulierung kommen beispielsweise die druckbeaufschlagte Unterwassergranulierung, Granulierung mit rotierenden Messern und Kühlung durch Sprühvernebelung von Temperierflüssigkeiten oder Zerstäubungsgranulation in Betracht. Zur Durchführung des Verfahrens geeignete Apparateanordnungen sind z.B.:

- 5 a) Polymerisationsreaktor – statischer Mischer/Kühler – Granulator
- 10 b) Polymerisationsreaktor – Extruder – Granulator
- c) Extruder – statischer Mischer – Granulator
- d) Extruder – Granulator

Weiterhin kann die Anordnung Seitenextruder zur Einbringung von Additiven, z.B. von Feststoffen oder thermisch empfindlichen Zusatzstoffen aufweisen.

15 Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze wird in der Regel mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 160 bis 240°C durch die Düsenplatte gefördert. Eine Abkühlung bis in den Bereich der Glasübergangstemperatur ist nicht notwendig.

20 Die Düsenplatte wird mindestens auf die Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze beheizt. Bevorzugt liegt die Temperatur der Düsenplatte im Bereich von 20 bis 100°C über der Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze. Dadurch werden Polymerablagerungen in den Düsen verhindert und eine störungsfreie Granulierung gewährleistet.

25 Um marktfähige Granulatgrößen zu erhalten sollte der Durchmesser (D) der Düsenbohrungen am Düsenaustritt im Bereich von 0,2 bis 1,5 mm, bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 1,2 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 0,8 mm liegen. Damit lassen sich auch nach Strangauweitung Granulatgrößen unter 2 mm, insbesondere im Bereich 0,4 bis 1,4 mm gezielt einstellen.

30 Die Strangauweitung kann außer über die Molekulargewichtsverteilung durch die Düsengeometrie beeinflusst werden. Die Düsenplatte weist bevorzugt Bohrungen mit einem Verhältnis L/D von mindestens 2 auf, wobei die Länge (L) den Düsenbereich, dessen Durchmesser höchstens dem Durchmesser (D) am Düsenaustritt entspricht, bezeichnet. Bevorzugt liegt das Verhältnis L/D im Bereich von 3 – 20.

35 Im allgemeinen sollte der Durchmesser (E) der Bohrungen am Düsenaustritt der Düsenplatte mindestens doppelt so groß wie der Durchmesser (D) am Düsenaustritt sein.

Eine Ausführungsform der Düsenplatte weist Bohrungen mit konischem Einlauf und einem Einlaufwinkel  $\alpha$  kleiner  $180^\circ$ , bevorzugt im Bereich von  $30$  bis  $120^\circ$  auf. In einer weiteren Ausführungsform besitzt die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Auslauf und einen Auslaufwinkel  $\beta$  kleiner  $90^\circ$ , bevorzugt im Bereich von  $15$  bis  $45^\circ$ . Um gezielte Granulatgrößenverteilungen der Styrolpolymeren zu erzeugen kann die Düsenplatte mit Bohrungen unterschiedlicher Austrittsdurchmesser (D) ausgerüstet werden. Die verschiedenen Ausführungsformen der Düsengeometrie können auch miteinander kombiniert werden.

5 10 Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung, umfasst die Schritte

- 15 a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls copolymersierbaren Monomeren zu einem Styrolpolymer mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von  $160.000$  bis  $400.000$  g/mol,
- b) Entgasungung der erhaltenen Styrolpolymerschmelze,
- 20 c) Einmischen eines niedermolekularen Styrolpolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von  $1000$  bis  $20.000$  g/mol,
- d) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens  $150^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $180$  -  $260^\circ\text{C}$ ,
- 25 e) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur, die mindestens  $120^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $150$  -  $200^\circ\text{C}$  beträgt,
- f) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens  $1,5$  mm beträgt und
- 30 g) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.

In Schritt g) kann die Granulierung direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von  $1$  bis  $25$  bar, bevorzugt  $5$  bis  $15$  bar erfolgen.

Aufgrund der Polymerisation in Stufe a) und Entgasung in Stufe b) steht für die Treibmittelimpregnierung in Stufe d) direkt eine Polymerschmelze zur Verfügung und ein Aufschmelzen von Styrolpolymeren ist nicht notwendig. Dies ist nicht nur wirtschaftlicher, sondern führt auch zu expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) mit niedrigen Styrolmonomergehalten, da die mechanischen Schereinwirkung im Aufschmelzbereich eines Extruders, die in der Regel zu einer Rückspaltung von Monomeren führt, vermieden werden kann.

den wird. Um den Styrolmonomerengehalt niedrig zu halten, insbesondere unter 500 ppm mit Styrolmomomerengehalten, ist es ferner zweckmäßig, den mechanischen und thermischen Energieeintrag in allen folgenden Verfahrensstufen so gering wie möglich zu halten. Besonders bevorzugt werden daher Scherraten unter 50/sec, bevorzugt 5

5 bis 30/sec, und Temperaturen unter 260°C sowie kurze Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 Minuten in den Stufen d) bis f) eingehalten. Besonders bevorzugt werden ausschließlich statische Mischer und statische Kühler im gesamten Verfahren eingesetzt. Die Polymerschmelze kann durch Druckpumpen, z. B. Zahnradpumpen gefördert und ausgetragen werden.

10

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Styrolmonomerengehaltes und/oder Restlösungsmittel wie Ethylbenzol besteht darin, in Stufe b) eine Hochentgasung mittels Schleppmitteln, beispielsweise Wasser, Stickstoff oder Kohlendioxid, vorzusehen oder die Polymerisationsstufe a) anionisch durchzuführen. Die anionische Polymerisation von Styrol führt nicht nur zu Styrolpolymeren mit niedrigem Styrolmonomeranteil, 15 sondern gleichzeitig zur geringen Styrololigomeranteilen.

20

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit können die fertigen expandierbaren Styrolpolymergranulate durch Glycerinester, Antistatika oder Antiverklebungsmittel beschichtet werden.

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styropolymergranulate weisen eine geringere Verklebung gegenüber Granulaten, die niedermolekulare Weichmacher enthalten, auf und zeichnen sich durch einen geringen Pentanverlust während der Lagerung auf.

25

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate können in einem ersten Schritt mittels Heißluft oder Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 100 g/l vorgesäumt und in einem 2. Schritt in einer geschlossenen Form zu Partikelformteilen verschweißt werden.

30

Beispiele:

Einsatzstoffe:

Polystyrol PS 158 K der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 98 ml/g ( $M_w = 280.000$  g/mol, Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n = 2,8$ ),

35

Polystyrol PS 138 F der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 75 ml/g ( $M_w = 195\,000$ ,  $M_w/M_n = 2,7$ )

Styrolcopolymer (SC) aus Styrol, Acrylsäure und  $\alpha$ -Methylstyrol mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w = 3.000$  g/mol, Glasübergangstemperatur  $T_g$  von 56°C (Joncryl® ADF 1300 der Fa. Johnson Polymers)

40

## Beispiele 1 - 4:

Für die Beispiele wurde eine Polystyrolschmelze aus Polystyrol PS 158 K und SC mit den Gewichtsanteilen gemäß Tabelle 1 hergestellt und zusätzlich 6 Gew.-% n-Pentan,

5 bezogen auf die Polymerschmelze eingemischt. Die treibmittelhaltige Schmelzemi-  
schung wurde von ursprünglich 260 auf 190 °C abgekühlt und bei einem Durchsatz von  
60 kg/h durch eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen (Durchmesser der Düse 0,75 mm)  
gefördert. Mit Hilfe einer druckbeaufschlagten Unterwassergranulierung wurden kom-  
pakte Granulate mit enger Größenverteilung hergestellt. Die im gemessenen Pentan-  
10 gehalte im Granulat nach der Granulierung und nach 14 Tagen Lagerung sind in Tabel-  
le 1 zusammengestellt.

Diese Granulate wurden in strömendem Wasserdampf zu Schaumstoffperlen (30 g/l) vorgesäumt, 12 Stunden zwischengelagert und anschließend in gasdichten Formen  
15 mit Wasserdampf zu Schaumstoffkörpern verschweißt.

Zur Beurteilung der Verschweißung der Schaumpartikel wurde ein 4 cm dicker Schaumstoff-Probekörper zerbrochen und der Anteil von zerstörten Schaumperlen und nichtzerstörten Perlen an der Bruchoberfläche ermittelt. Die Bruchverschweißung  
20 charakterisiert den Zusammenhalt der Perlen und ist damit ein Maß für die mechanischen Eigenschaften, wie Biegeverhalten. Die Oberflächengüte wurden wie in Tabelle 1 zusammengestellt beurteilt.

Tabelle 2 zeigt die Expandierbarkeit der Granulate. Bei höherem Gehalt an SC wird die  
25 minimale Schüttdichte deutlich verringert und in kürzerer Zeit erreicht.

Tabelle 1: Charakterisierung und Eigenschaften der Beispiele 1 bis 4:

Beispiel	PS 158/SC	Pentangehalt [Gew.-%]	Pentangehalt 14d [Gew.-%]	Verschweißung [%]	Oberflächen- güte
1	100/0	5,3	5,1	80	zufrieden- stellend
2	98/2	5,4	4,9	90	gut
3	94/6	5,3	4,8	95	Sehr gut
4	90/10	5,1	4,7	95	Sehr gut

Tabelle 2: Expandierbarkeit der Granulate aus den Beispielen 1 bis 4 (Schüttdichte [g/l])

Schäumzeit [sec]	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
2	23,7	25	20,8	19,2
3	21,7	20,8	16,7	15,2
4	20,0	18,5	14,7	16,1
5	19,2	16,7	14,7	17,9
6	18,5	16,1	16,1	19,2
8	16,7	16,7	20,0	
10	15,6	17,2	21,7	

## Beispiele 5 – 7:

5

Die treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm) extrudiert. Die Schmelztemperatur betrug 160°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 1,0 mm. Die erhaltenen Granulate wurden anschließend mit strömendem Wasserdampf expandiert und das Expansionsvermögen bestimmt.

10

Beispiel	Polymermischung	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	Expansionsvermögen
5	PS 158K	2,8	28
6	PS 138 F	2,7	29
7	PS 158 K/ PS 138 F = 50/50	3,4	47

## Patentansprüche:

1. Expandierbare Styrolpolymergranulate, dadurch gekennzeichnet, dass das Styrolpolymer mindestens eine bi- oder multi-modale Molekulargewichtsverteilung aufweist.  
5
2. Expandierbare Styrolpolymergranulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie, jeweils bezogen auf den gesamten Styrolpolymeranteil  
10  
i) 0,1 bis 30 Gew.-% eines Styrolcopolymeren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 1.000 bis 20.000 g/mol, und  
ii) 99,9 bis 70 Gew.-% Standardpolystyrol (GPPS) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 160.000 bis 400.000 g/mol  
15  
enthalten.
3. Expandierbare Styrolpolymerivate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Styrolcopolymer ein Copolymer aus Styrol, Acrylsäure und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol eingesetzt wird.  
20
4. Expandierbare, Styrolpolymergranulate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 3 bis 7 Gew.-% eines organischen Treibmittels enthalten.  
25
5. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymergranulaten, umfassend die Schritte  
25  
a) Herstellen einer Mischung von Styrolpolymeren, die einem Unterschied des gewichtsmittleren Molekulargewichtes  $M_w$  von mindestens 50.000 g/mol aufweisen,  
30  
b) Einmischen eines organischen Treibmittels in die Polymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C,  
c) Kühlen der treibmittelhaltigen Polymerschmelze auf eine Temperatur von mindestens 120°C  
35  
d) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und  
e) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 25 bar.  
40  
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Styrolpolymer in Stufe a) eine Mischung aus

- i) 0,1 bis 70 Gew.-% eines Styrolpolymeren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 1.000 bis 200.000 g/mol und
- ii) 99,9 bis 30 Gew.-% eines Styrolpolymeren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 160.000 bis 400.000 g/mol

5

hergestellt wird.

7. Verfahren zur Herstellung von Partikelschaumformteilen, dadurch gekennzeichnet, dass man expandierdierbare Styrolpolymergranulate gemäß Anspruch 1 in einem ersten Schritt mittels Heißluft oder Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 100 g/lorschäumt und in einem 2. Schritt in einer geschlossenen Form verschweißt.

10

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08J9/16 C08J9/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 12, 12 December 2002 (2002-12-12) & JP 2002 226622 A (HITACHI CHEM CO LTD), 14 August 2002 (2002-08-14) abstract -----	1-4,7
X	EP 0 915 126 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 12 May 1999 (1999-05-12) claim 1 paragraphs '0018!, '0020! -----	1-4,7
Y	WO 00/43442 A (SUNPOR KUNSTSTOFF GES.MBH; EBERSTALLER, ROMAN; ARDUINI-SCHUSTER, MARIA) 27 July 2000 (2000-07-27) example 1 -----	5,6
Y	----- -/-	5,6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

• Special categories of cited documents :

- A• document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- E• earlier document but published on or after the international filing date
- L• document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- O• document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- P• document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- T• later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- X• document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- Y• document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- &• document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2005

Date of mailing of the international search report

27/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schlicke, B

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/162852 A1 (CHAUDHARY BHARAT I ET AL) 28 August 2003 (2003-08-28) claims 1,2 tables 2,3 paragraphs '0097! - '0103! -----	1-7
A	EP 0 909 782 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 21 April 1999 (1999-04-21) claims -----	1-7

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP 2002226622	A	14-08-2002	NONE			
EP 0915126	A	12-05-1999	DE EP US	19749570 A1 0915126 A2 5908872 A	12-05-1999 12-05-1999 01-06-1999	
WO 0043442	A	27-07-2000	AT AT WO AT AU CA CZ DE DE DK EP ES HR HU NO PL PT SI SK US	406477 B 9999 A 0043442 A1 248884 T 3026100 A 2360527 A1 20012607 A3 20080008 U1 50003533 D1 1159338 T3 1159338 A1 2204491 T3 20010555 A1 0105395 A2 20013630 A 349880 A1 1159338 T 20583 A 9902001 A3 6465533 B1	25-05-2000 15-10-1999 27-07-2000 15-09-2003 07-08-2000 27-07-2000 13-03-2002 15-11-2001 09-10-2003 08-12-2003 05-12-2001 01-05-2004 31-08-2002 29-05-2002 24-07-2001 23-09-2002 30-01-2004 31-12-2001 03-12-2001 15-10-2002	
US 2003162852	A1	28-08-2003	US US US US US AU BR CA CN CZ EP HU JP NO WO	6187232 B1 6133333 A 6231795 B1 2002121717 A1 6369120 B1 1819600 A 9916946 A 2353089 A1 1333796 A 20011985 A3 1144489 A2 0104540 A2 2002531656 T 20012694 A 0034363 A2	13-02-2001 17-10-2000 15-05-2001 05-09-2002 09-04-2002 26-06-2000 18-12-2001 15-06-2000 30-01-2002 14-11-2001 17-10-2001 28-03-2002 24-09-2002 09-07-2001 15-06-2000	
EP 0909782	A	21-04-1999	DE EP	19746364 A1 0909782 A2	22-04-1999 21-04-1999	

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 7 C08J9/16 C08J9/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2002, Nr. 12, 12. Dezember 2002 (2002-12-12) & JP 2002 226622 A (HITACHI CHEM CO LTD), 14. August 2002 (2002-08-14) Zusammenfassung -----	1-4, 7
X	EP 0 915 126 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 12. Mai 1999 (1999-05-12)	1-4, 7
Y	Anspruch 1 Absätze '0018!, '0020! -----	5, 6
Y	WO 00/43442 A (SUNPOR KUNSTSTOFF GES.MBH; EBERSTALLER, ROMAN; ARDUINI-SCHUSTER, MARIA) 27. Juli 2000 (2000-07-27) Beispiel 1 -----	5, 6
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- °° A° Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- °° E° älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- °° L° Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- °° O° Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- °° P° Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- °° T° Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- °° X° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- °° Y° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- °° &° Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

6. April 2005

27/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schlicke, B

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/162852 A1 (CHAUDHARY BHARAT I ET AL) 28. August 2003 (2003-08-28) Ansprüche 1,2 Tabellen 2,3 Absätze '0097! - '0103! -----	1-7
A	EP 0 909 782 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 21. April 1999 (1999-04-21) Ansprüche -----	1-7

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 2002226622	A	14-08-2002		KEINE		
EP 0915126	A	12-05-1999	DE EP US	19749570 A1 0915126 A2 5908872 A		12-05-1999 12-05-1999 01-06-1999
WO 0043442	A	27-07-2000	AT AT WO AT AU CA CZ DE DE DK EP ES HR HU NO PL PT SI SK US	406477 B 9999 A 0043442 A1 248884 T 3026100 A 2360527 A1 20012607 A3 20080008 U1 50003533 D1 1159338 T3 1159338 A1 2204491 T3 20010555 A1 0105395 A2 20013630 A 349880 A1 1159338 T 20583 A 9902001 A3 6465533 B1		25-05-2000 15-10-1999 27-07-2000 15-09-2003 07-08-2000 27-07-2000 13-03-2002 15-11-2001 09-10-2003 08-12-2003 05-12-2001 01-05-2004 31-08-2002 29-05-2002 24-07-2001 23-09-2002 30-01-2004 31-12-2001 03-12-2001 15-10-2002
US 2003162852	A1	28-08-2003	US US US US US AU BR CA CN CZ EP HU JP NO WO	6187232 B1 6133333 A 6231795 B1 2002121717 A1 6369120 B1 1819600 A 9916946 A 2353089 A1 1333796 A 20011985 A3 1144489 A2 0104540 A2 2002531656 T 20012694 A 0034363 A2		13-02-2001 17-10-2000 15-05-2001 05-09-2002 09-04-2002 26-06-2000 18-12-2001 15-06-2000 30-01-2002 14-11-2001 17-10-2001 28-03-2002 24-09-2002 09-07-2001 15-06-2000
EP 0909782	A	21-04-1999	DE EP	19746364 A1 0909782 A2		22-04-1999 21-04-1999